

超导“小时代”之二十五 印象大师的杰作

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2017-09-24收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20171110

剪不断，理还乱，是离愁，别是一般滋味在心头。

——南唐·李煜《相见欢》

在第十二节，我们讲到了超导理论界的“印象派”——超导唯象理论。的确，在寻找常规超导理论道路上，唯象理论起到了非常有价值的推进作用，最终催生了BCS超导微观理论。然而，当遭遇到铜氧

化物高温超导体时，许多在常规超导体中用起来“顺手”的理论都面临困境，一切起因于高温超导的复杂性。如同前面两节介绍的，高温超导体“善变”难以捉摸，许多物性都是“花相似”却“实不同”，这

大约知道他画的是什么，却要面对一困难以辨识的各种色彩，以致于无法搞清楚具体画的到底是什么。更糟心的是，考虑某些条件如温度、掺杂、压力等引入之后(如此超导才会出现)，铜氧化物高温超导材料看起来更像是一团色彩进一步加工处理后的“印象派”油画，愈发地显得印象味儿浓郁了(图1)^[1]。

两点已经够让理论家头疼要命了。实验物理学家却还要告诫理论研究者们，高温超导还有更令人郁闷的一面，它是十足的“印象派”——在各种物理性质上都看起来纷繁无章。就像一幅印象派的名画，你

在常规超导材料里面，自然一切都显得清晰明了，测量到的许多物性都是毋庸置疑的，所以在金属电子论的基础上，常规超导微观理论得以建立^[2]。在高温超导研究面前，情形要远远比想象中的复杂，实验研究越深入，获得的结果就越糊涂。强行采用“印象派”的唯象理论来理解“印象派”的高温超导，或许可以给出粗略的解释，李政道先生就为此做出过尝试，不过没有获得完全成功^[3]。若要真正理解高温超导，必须建立完善的高温超导微观理论，这一步，着实艰难。铜氧化物高温超导材料的“印象派”体现在多个方面，包括晶体结构、原子分布、杂质态、电子轨道分布、微观电子态、超导能隙等，均是一团团理不清的乱麻^[4]。

从晶体结构上看起来铜氧化物高温超导材料具有许多共性，比如均具有Cu—O平面和Cu—O八面体

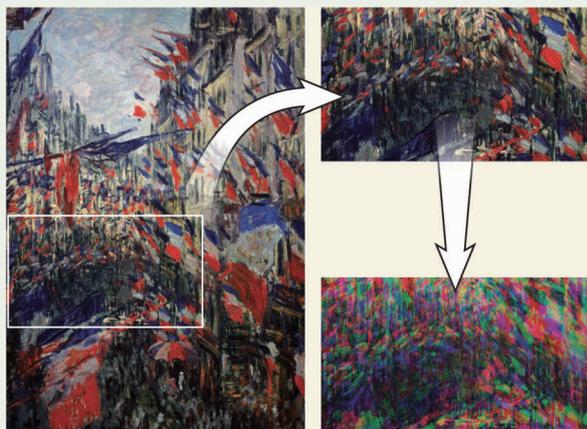


图1 莫奈名画《1878年6月30日圣丹尼斯大街》经过色彩分离和移动后更加“印象派”^[1](引自 www.nature.com)

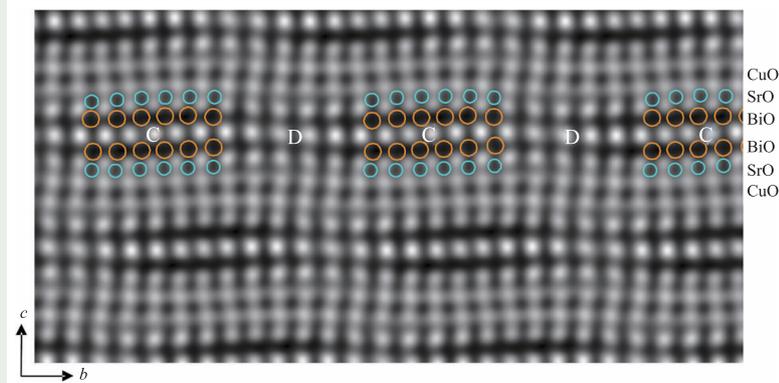


图2 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ 晶格结构中的无公度调制^[6](引自iopscience.iop.org)

结构。但若戴上放大镜仔细看的话，就会感觉似乎每个高温超导体，都有它结构上的“个性”。Cu—O面可以是一个，也可以是两个，更可以是三个。Cu—O八面体有时候是一劈成两瓣的，而且即使是劈开的另一半，也会受到邻居离子的干扰，发生八面体的扭曲或倾斜现象。这些结构上的细微变化，形成了许多原子无序状态，自然也给整体的物理性质造成了干扰^[5]。例如在 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ 体系，如果从Cu—O面堆叠的侧面去看的话，就可以发现原子的位置并不是严格整齐划一的，而是存在上上下下的起伏不平，换句话说，就是原子的空间排列结构存在调制(图2)^[6]。非常令人难以理解的是，这种调制结构是非公度的，也就是找不到任何一个有理数的周期来刻画它，调制周期实际上是一个无理数。如此复杂的晶体调制结构，几乎存在于所有Bi系高温超导材料之中，其中以单层Cu—O面结构的Bi2201体系中无序程度最强。在双层Cu—O面结构的Bi2212体系中，无序程度稍弱，但面临的问题却是原子分布的无序。例如超导的实现主要靠的是氧空位提供的空穴掺杂，但氧空位在该体系中，却会形成一串空隙杂质态，而且，分布也是极其杂乱无章的(图3)^[7]。如此不均匀的无序结构和原子分布，如何能够产生如此高温的超导电性，令人费解。

结构和原子的无序，必然造成运动中的电子也出现无序状态。电子分电荷、轨道、自旋三个自由度，它们在铜氧化物高温超导体中，看起来几乎都是乱糟糟的。首先对于自旋来说，母体材料是反铁磁绝缘体，也就是存在长程有序的反铁磁自旋排列结构。但是随着掺

杂增加，自旋有序会逐步打乱，先形成玻璃浆糊一样的“自旋玻璃”态，即自旋只在短程范围存在有序，进而被彻底打散成顺磁态^[8]。只有在自旋杂乱无章的顺磁态下，铜氧化物材料中的高温超导电性才会出现(详见第二十三节：异彩纷呈不离宗)。对于电子轨道而言，也是同样有点乱。原则上来说，Cu—O面主要负责了高温超导的导电机制，而且这个平面的结构基本上是正方形的，具有四度旋转对称性。但如果仔细看看电子的轨道分布，就会知道它并不是四重对称的，而是二重对称的状态。似乎电子轨道分布更倾向于指“南北”，而不喜欢指“东西”^[9]。这种状态称之为“电子向列相”，就像液晶体系一样，棒状的液晶分子会一根根竖起来，打破了原来低温的液晶晶列相，形成液晶向列相(图4)^[10]。电子向列相的存在，意味着电子所处的状态，并不一定要严格依存于原子的晶体结构有序度。确实，如果仔细观察铜氧化物材料中的电荷分布的话，还会发现电荷也是不均匀的。在某些区域电荷会聚集，在某些区域电荷会稀释，电荷密度在空间的分布甚至会形成短程甚至长程有序的“电荷密度波”，且随着掺杂浓度变化剧烈(图5)^[11]。电子自由度的无序对超导的具体影响，仍未知。

进一步，如果用精细的扫描探针观测电子态本身的分布，也同样能够看到许多非常不可思议的状态。如果把电子态在不同能量尺度做一张“指纹地形图”的话，在特定的能量尺度下，看到的电子态是一条条“沟壑”，或高或低，或长或短，比老奶奶脸上的皱纹还复杂(图6)^[12]。把电子态和原子的周期结构做比较，有时会发现局域范围内呈

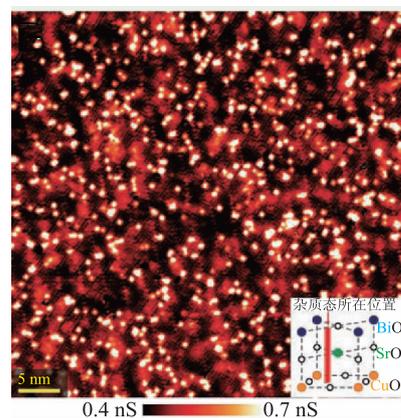


图3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 中氧空隙态^[7](引自 davisgroup.lassp.cornell.edu)

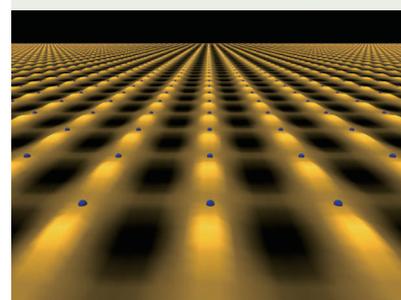


图4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 中的“电子向列相”^[9](引自 davisgroup.lassp.cornell.edu)

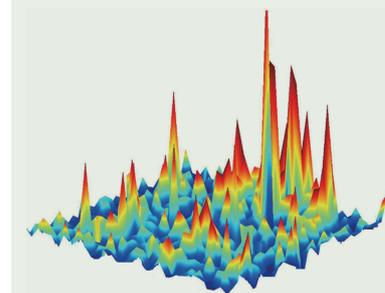


图5 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 中的电荷密度波^[11](引自 www.esrf.eu)

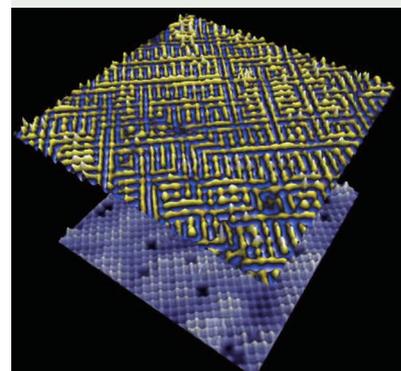


图6 $\text{Ca}_{1.88}\text{Na}_{0.12}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 中的“沟壑”电子态^[13](引自 davisgroup.lassp.cornell.edu)

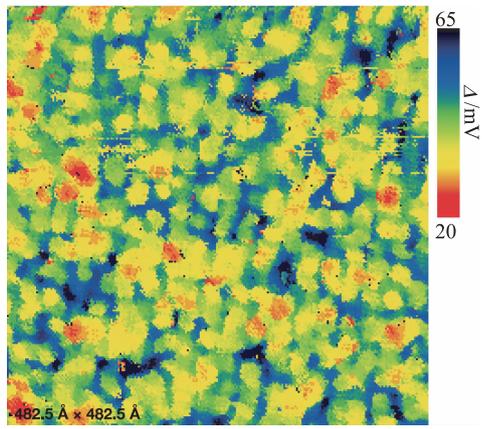


图7 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ 中的“杂乱”超导能隙^[15](引自 davisgroup.lassp.cornell.edu)

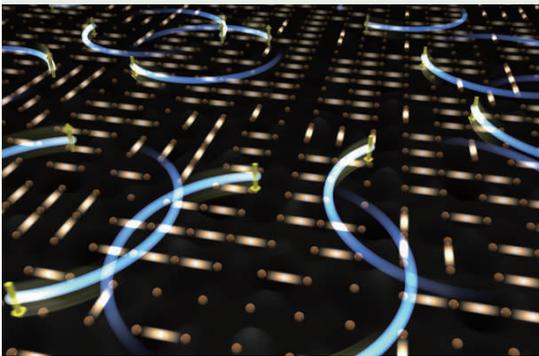


图8 铜氧化物高温超导体中的关联电子对^[18](引自 davisgroup.lassp.cornell.edu)

现4倍原子结构周期的电子态,这种电子态如果两边都是4倍原子周期,就会形成如同国际象棋黑白方格一样的“电子棋盘格子”,所谓“棋盘电子态”^[13]。棋盘电子态主要

存在于100 meV之下的低能段,是低能电子组态。如果检查高能段电子态,还会发现电子的出现概率似乎远比掺杂输入的电子数要大得多,体现了掺杂莫特绝缘体的特征^[14]。

电子态的奇怪行为或许并不是最烧脑的,仔细看超导能隙的分布,其实也是非常不均匀的!也就是说,如果直接观测铜氧化物高温超导体中的能隙,就会发现在不同区域的能隙数值是有所不同的。有的区域能隙大,有的区域能隙小,形成了一团团的能隙簇(图7)^[15]。这种现象在常规超导体中几乎绝不可能出现,因为对于它们而言,同一块超导材料中的超导能隙,有且只有一个。

BCS超导理论告诉我们,超导能隙的大小是决定临界温度高低的关键因素之一。原则上,能隙越大,破坏超导态所需要的能量就越高,超导临界温度也就越高。所以在常规

超导理论中,超导能隙通常和临界温度有一个固定的比例系数^[16]。但在高温超导体中,如此分布不均匀的能隙,是否意味着超导临界温度也是分布不均的呢?倘若如此,如果那些高能隙的区域没有连接到一起,又如何实现高临界温度呢?即使实现了高临界温度,如此杂乱的超导状态又如何能够稳定存在呢?这些问题的答案扑朔迷离。

总之,印象派高温超导体概括起来就是三个字:“脏、乱、差”。必须要把“纯净”的绝缘体进行掺杂来搞脏了,才会出现超导,结构和电子态分布极其混乱,超导态本身容量似乎也是无比邈邈地差。真是“剪不断、理还乱”,长期把物理学家困扰到吐血。其中主要原因,可能是与电子的关联效应有关^[17]。如前面几节讲到的,铜氧化物高温超导体中的电子,并不像我们理解的传统金属电子那样可以近似看成独立运动的自由电子,反而是各个手牵手的关联电子态。这种关联电子态,在牵手配成库珀电子对之后,仍然是存在很强的关联效应的(图8)^[18]。电子关联效应的存在,使得整体能够“牵一发而动全身”,也能在纷纷乱乱中找到集体的“inner peace”——形成高温超导现象。

参考文献

- [1] de Lozanne A. *Nature*, 2006, 442: 522
- [2] Crisan M. *Theory of Superconductivity*. Singapore: World Scientific, 1989
- [3] Lee T D. *Physica Scripta*, 1992, 1992: T42
- [4] Keimer B *et al.* *Nature*, 2015, 518: 179
- [5] Park C, Snyder R L. *J. Ame. Cer. Soc.*, 1995, 78(12): 3171
- [6] Li X M *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2009, 22: 065003
- [7] McElroy K *et al.* *Science*, 2005, 309: 1048
- [8] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G. *Rev. Mod. Phys.*, 2006, 78: 17
- [9] Lawler M J *et al.* *Nature*, 2010, 466: 347
- [10] Kivelson S A *et al.* *Nature*, 1998, 393: 550
- [11] Campi G *et al.* *Nature*, 2015, 525: 359
- [12] Lee J *et al.* *Science*, 2009, 325: 1099
- [13] Hanaguri T *et al.* *Nature*, 2004, 430: 1001
- [14] Kohsaka Y *et al.* *Science*, 2007, 315: 1380
- [15] Lee J *et al.* *Nature*, 2006, 442: 546
- [16] Tinkham M. *Introduction to Superconductivity*. New York: Dover Publications Inc., 2004
- [17] Dagotto E. *Rev. Mod. Phys.*, 1994, 66: 763
- [18] Kohsaka Y *et al.* *Nature*, 2008, 454: 1072